Formulario - Gases Reales

Andrés Centeno

Período Febrero-Agosto - 2023

1. Presión

1.1. Definición

$$P = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}}$$

Viene expresado en N/m^2 (pascal, Pa) o lbf/in^2 (psi).

La presión puede ser absoluta o manométrica. Se dice absoluta si considera la presión atmosférica local al medir la presión. Esto es, $P = P_{atm} + P_m$.

P_m es la presión manométrica, esta presión se mide por un manómetro o un dispositivo con una función similar.

La presión manométrica no puede ser utilizada en cálculos.

1.2. Presión de líquidos

$$P = \rho g h$$

Esta es la presión ejercida por una columna de altura h de líquido, sometido a una aceleración gravitatoria g y con una densidad ρ.

Esta presión siempre será manométrica

2. Sistemas

Un sistema es una región de interés de cierto espacio, pues es aquella que va a ser estudiada.

2.1. Variables Intensivas y Extensivas

Se dice variable extensiva a aquella propiedad que depende de la masa de un sistema (si el sistema se parte a la mitad, la propiedad cambia para cada parte).

Se dice variable extensiva a aquella propiedad que no depende de la masa de un sistema (si el sistema se parte a la mitad, la propiedad se mantiene igual en cada parte).

Extensivas	**Intensivas**
volumen, energía (entalpía, energía (a presión interna, entropía), etc.	volumen másico/específico, capacidad calorífica constante o volumen constante), temperatura, presión, energía másicas o molares (entalpía molar/específica, energía interna molar/específica, entropía molar/específica), densidad.

2.2. Estado Termodinámico y Variables de Estado

Se llama estado termodinámico de una sustancia cuando la misma tiene todas sus propiedades determinadas en ciertos valores en un cierto momento.

Se dice, por ejemplo, que el agua tiene cierto estado termodinámico en el momento en que comienza a hervir (tiene una temperatura, presión, etc. determinados justo para ese punto).

Una variable es de estado cuando, sin importar qué proceso se haya llevado a cabo para lograr cambiar la variable de un estado E_1 a un estado E_2, la variable asociada a cada estado, λ_1 y λ_2, dan el mismo valor $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$.

2.3. Equilibrio Termodinámico

Se habla de un sistema en equilibrio termodinámico cuando existe equilibrio mecánico, térmico y material. Esto es, igual presión, temperatura y sin reacciones químicas e igual concentración en todo el sistema.

Todo sistema evoluciona al equilibrio termodinámico.

2.4. Diagramas Termodinámicos

Consultar Capítulo 3 (Propiedades de Sustancias Puras) del libro "Termodinámica"de Yunus Cengel, Michael Boles y Mehmet Kanoglu.

3. Gases Ideales

Un gas ideal es todo aquel gas que sigue el siguiente modelo físico:

$$P\bar{V} = RT$$

Donde P es presión, $\bar{V}$ es volumen molar, R es la constante de los gases ideales y T la temperatura

3.1. Punto Crítico

Se llama punto crítico de una sustancia a aquellas condiciones de presión y temperatura que hacen que ya no exista fase líquida y gaseosa más allá de él.

3.2. Principio de Estados Correspondientes

Dos gases a las mismas condiciones reducidas se comportan iguales.
Las propiedades reducidas tienen la forma:

$$\lambda_r = \frac{\lambda}{\lambda_c}$$

Donde λ es una variable de estado y λ_c es el valor de la variable de estado en el punto crítico.

Presión reducida T_r	$\frac{P}{P_c}$
Temperatura reducida P_r	$\frac{T}{T_c}$
Volumen molar reducido ideal $V_{r,i}$	$\frac{\bar{V}}{\bar{V}_{c,i}} = \frac{\bar{V}}{\frac{RT_c}{P_c}}$
Volumen molar reducido $\bar{V}_r$	$\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}$

Las variables reducidas son adimencionales.

3.3. Factor de Compresibilidad

Este factor es una indicación de la desviación de un gas ideal con respecto al mismo modelo de gas ideal. Esto es:

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT}$$

Donde Z, además, puede ser determinada a partir de las condiciones reducidas P_r, T_r o $\bar{V}_{c,i}0$ con un gráfico generalizado de factores de compresibilidad.

Si es posible hallar Z antes que las tres variables implicadas en la ecuación de gas ideal (que siempre será posible), entonces se puede llamar a esta igualdad como **ecuación de estados correspondientes de 2 parámetros** y se escribe:

$$P\bar{V} = ZRT$$

3.4. Factor de Compresibilidad Crítico

En el punto crítico ninguna ecuación es capaz de reproducir las variables de estado que allí se presentan, sin embargo es posible calcular un factor de compresibilidad capaz de darnos una aproximación a tal punto. Este factor en particular se detona por Z_c y es:

$$Z_c = \frac{V_c P_c}{R T_c}$$

4. Modelos de Gases Reales

4.1. Ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b_{vw}} - \frac{a_{vw}}{\bar{V}^2}$$

Donde:

$$a_{vw} = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \qquad b_{vw} = \frac{RT_c}{8P_c}$$

4.2. Ecuación de Redlich-Kwong (RK)

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b_{rk}} - \frac{a_{rk}}{\sqrt{T}\bar{V}(\bar{V} + b_{rk})}$$

Donde:

$$a_{rk} = 0{,}42748\frac{R^2T_c^{2,5}}{P_c} \qquad b_{rk} = 0{,}08664\frac{RT_c}{P_c}$$

Forma Recursiva

$$\bar{V} = \frac{RT}{P + \frac{a_{rk}}{\sqrt{T}\bar{V}(\bar{V}+b_{rk})}} + b_{rk}$$

4.3. Ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b_{srk}} - \frac{\alpha_{srk}a_{srk}}{\bar{V}(\bar{V} + b_{srk})}$$

Donde:

$$a_{srk} = 0{,}42748\frac{R^2T_c^2}{P_c} \qquad b_{srk} = 0{,}08664\frac{RT_c}{P_c} \qquad a_{srk} = a_{rk}T_c^{-1/2}$$

$$\alpha_{srk} = \left[1 + m_{srk}(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \qquad m_{srk} = 0{,}48508 + 1{,}5517\omega - 0{,}15613\omega^2$$

Forma Recursiva

$$\bar{V} = \frac{RT}{P + \frac{\alpha_{srk}a_{srk}}{\bar{V}(\bar{V}+b_{srk})}} + b_{srk}$$

4.4. Ecuación de Peng-Robinson (PR)

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b_{pr}} - \frac{\alpha_{pr} a_{pr}}{\bar{V}(\bar{V} + b_{pr}) + b_{pr}(\bar{V} - b_{pr})}$$

Donde:

$$a_{pr} = 0{,}45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \qquad b_{pr} = 0{,}0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha_{pr} = \left[1 + m_{pr}(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \qquad m_{pr} = 0{,}374464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2$$

Forma Recursiva

$$\bar{V} = \frac{RT}{P + \frac{\alpha_{pr} a_{pr}}{\bar{V}(\bar{V} + b_{pr}) + b_{pr}(\bar{V} - b_{pr})}} + b_{pr}$$

4.5. Ecuación de Estados Correspondientes de 3 Parámetros (Correlación de Lee-Kesler)

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \qquad P\bar{V} = ZRT$$

Z^0 y Z^1 se buscan a través de tablas de correlación de Lee-Kesler. La Z introducida en la ecuación de la izquierda es la calculada por el método anterior.

4.6. Ecuación del Virial

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \left(1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} + \cdots\right)$$

Donde $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$, etc., son el segundo, tercer, cuarto... coeficientes del virial.

5. Mezclas

5.1. Regla de Kay

$$\lambda_{mezcla} = \sum_{i=1}^{n} y_i \lambda_i$$

Donde λ es un parámetros (propiedades) propios de cada gas y no dependen del estado termodinámico en que se encuentren, y_i son fracciones molares y n el número de componentes de la mezcla.

Presión pseudocrítica	$P_{sc} = \sum_{i=1}^{n} y_i P_{c,i}$
Temperatura pseudocrítica	$T_{sc} = \sum_{i=1}^{n} y_i T_{c,i}$
Factor Acéntrico de Mezcla	$\omega_{mezcla} = \sum_{i=1}^{n} y_i \omega_{c,i}$
Constante a_{mezcla}	$a_{mezcla}^{1/2} = \sum_{i=1}^{n} y_i a_i^{1/2}$
Constante b_{mezcla}	$b_{mezcla} = \sum_{i=1}^{n} y_i b_i$

6. Consejos

6.1. ¿Dónde comenzar a iterar?

Al momento de iterar, es necesario saber si uno se encuentra en la zona de mezcla de una sustancia. Si no se está en la zona de mezcla, un primer valor para iterar es:

$$\bar{V}_1 = \frac{RT}{P}$$

Si se está en la zona de mezcla, se puede utilizar este mismo valor, pero lo que se obtendrá será el volumen molar de vapor saturado $\bar{V}_{V^s}$. Si se toma $\bar{V}_1 = b$, donde b es el de la ecuación de estado utilizada, se obtendrá el volumen molar de líquido saturado $\bar{V}_{L^s}$

6.2. Condiciones de uso de cada ecuación de estado

Condición	**2 Parámetros**	**RK**	**SRK**	**PR**	**3 Parámetros**
¿Molécula polar?	No	No	Si	Si	Si
Presión	Cualquiera	< 20atm	-	-	-
Z_c	-	-	$> 0{,}28$	$< 0{,}28$	-
ω	-	-	$< 0{,}2$	$> 0{,}2$	-

Información Adicional

- Se puede saber si una molécula es polar viendo su **momento dipolar** μ, no su factor acéntrico. Si su momento dipolar es 0, es no polar.
- Alrededor del punto crítico, ninguna ecuación funciona.
- PR tiene un mejor desempeño en la zona cercana al líquido.
- SRK tiene un mejor desempeño en el equilibrio líquido-vapor y vapor en general.
- 3 parámetros suele dar mejores resultados si la sustancia presenta una densidad muy alta.

6.3. Sobre el momento dipolar y el factor acéntrico

El momento dipolar se refiere a la distribución de cargas sobre una molécula, entre más simétricamente se encuentren las cargas, menos polar es la molécula; mientras que el factor acéntrico se refiere a la forma que adopta esta distribución de cargas, es una desviación con respecto a una forma esférica.

Por ejemplo, una molécula puede adoptar una distribución de cargas en forma de elipsoide, pero toda la carga tenerla igualmente repartida en cada polo. Su momento dipolar será 0 por ser simétrico, pero tiene un factor acéntrico distinto de 0 por ser distinta a una esfera.

6.4. Sobre los equilibrios mecánico y térmico

Cuando se juntan dos recipientes por un tubo cerrado, y ambos recipientes tienen presiones distintas, al abrir el tubo, la sustancia en el recipiente de mayor presión tenderá a desplazarse al de menor presión.

Igualmente, la energía presente en aquel recipiente más energético, tenderá a ser transportada al recipiente de menor energía una vez abierto el tubo.

Estos fenómenos ocurren pues el sistema de ambos recipientes en su unión, necesitan llegar al equilibrio termodinámico.

6.5. Variables que pueden sumarse

Ninguna variable intensiva puede ser sumada. No se pueden sumar temperaturas de dos sistemas unidos, ni sus presiones, ni sus densidades, ni sus energías molares/másicas, etc.

6.6. Fracciones molares, porcentaje másico y fracciones volumétricas

Dada una mezcla de k componentes, estos componentes están combinados en cierta medida.

Llamamos fracción molar de un compuesto en una mezcla a la división entre el número de moles de ese compuesto entre los moles totales de la mezcla, $y_i = n_i/n_t$.

Se dice porcentaje másico de un compuesto en una mezcla a la división de la masa de ese compuesto entre la masa de la mezcla, todo esto por 100, $\%m = \frac{m_i}{m_t} * 100$. Para pasar de porcentaje másico a fracción molar hay que tomar el porcentaje másico $\%m$ de un compuesto y asumir que ese porcentaje es igual a m gramos de la mezcla. Luego dividir esos m gramos entre la masa molar M y así se obtienen los moles individuales de cada compuesto. Con esto hecho, se consiguen las fracciones molares.

La fracción volumétrica de un compuesto en mezcla es el volumen del compuesto entre el volumen de mezcla, $v_i = V_i/V_t$. En el caso de gases, la fracción molar y volumétrica son iguales.

6.7. Ecuaciones adicionales

6.7.1. Volumen de un sistema

Existe una relación directa entre el volumen V, el número de moles n y el volumen molar $\bar{V}$ de un sistema:

$$V = n\bar{V}$$

6.7.2. Volumen de un conjunto de sistemas unidos

Para m sistemas unidos, se tiene que el número de moles totales n_t será:

$$n_t = \sum_{i=1}^{m} n_i = \sum_{i=1} \frac{V_i}{\bar{V}_i}$$

También puede ponerse en la siguiente forma para el volumen total V_t:

$$V_t = \sum_{i=1}^{m} V_i = \sum_{i=1}^{m} n_i \bar{V}_i$$

6.7.3. Ley de Dalton de Presiones Parciales

Para una mezcla de m gases ideales, se cumple que:

$$P_{mezcla} = \sum_{i=1}^{m} y_i P_i$$

Donde y_i son las fracciones molares de cada componente y P_i sus presiones parciales obtenidas a través de la ley de gases ideales.

6.7.4. Ley de Amagat de Volúmenes Parciales

Para una mezcla de m gases ideales, se cumple que:

$$V_{mezcla} = \sum_{i=1}^{m} y_i V_i$$

Donde y_i son las fracciones molares de cada componente y V_i los volúmenes parciales obtenidos a través de la ley de gases ideales.
También puede ponerse en la forma:

$$V_{mezcla} = \sum_{i=1}^{m} y_i n_i \bar{V}_i$$

6.7.5. Densidad

La densidad molar es el inverso del volumen molar:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\bar{V}}$$

La densidad másica, o simplemente densidad, es:

$$\rho = \frac{\bar{\rho}}{M}$$

Donde M es la masa molar del compuesto o la mezcla.

6.7.6. Flujos

Flujo másico

Sea un flujo estacionario que en un tiempo Δt transporta una masa m_{flujo}, este tiene una expresión como:

$$\dot{m} = \frac{m_{flujo}}{\Delta t}$$

Flujo volumétrico

Sea un flujo estacionario que en un tiempo Δt transporta una volumen de sustancia V_{flujo}, o dicho de otra forma, la velocidad v con que es transportado un flujo de materia a través de un área perpendicular A, este tiene una expresión como:

$$\dot{V} = Av = \frac{V_{flujo}}{\Delta t}$$

Relación de flujos másico y volumétrico

Si se tiene una densidad ρ de la sustancia transportada:

$$\dot{m} = \rho \dot{V}$$

6.8. Volúmenes de algunos cuerpos tridimensionales

6.8.1. Volumen de un Paralelepipedo

Para un paralelepipedo de lados a, b y c:

$$V = abc$$

6.8.2. Volumen de Esfera

Para una esfera de radio r y diámetro D:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D}{2}\right)^3$$

6.8.3. Volumen de Cilindro

Para un cilindro de radio r, diámetro D y altura h:

$$V = \pi r^2 h = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 h$$

7. Bibliografía

- Cengel, Y.; Boles, M. (2019). "Termodinámica", 9na edición. Editorial Mc-Graw-Hill.
- Levine, I. (2004). "Fisicoquímica"(Vol. 1), 5ta edición. Editorial McGraw-Hill
- Castellan, G. "Fisicoquímica", 2da edición. Editorial Pearson.
- Atkins, P. "Química Física", 6ta edición. Editorial Ediciones Omega S.A.
- Green, D.; Perry, R. "Perry's Chemical Engineers Handbook", 8th edition. Editorial McGraw-Hill
- Green, D.; Perry, R. "Manual del Ingeniero Químico", 6ta edición. Editorial McGraw-Hill